

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 57-120228

(43)Date of publication of application : 27.07.1982

(51)Int.Cl.

G11B 5/66

(21)Application number : 56-006980

(71)Applicant : MATSUSHITA ELECTRIC IND CO
LTD

(22)Date of filing : 19.01.1981

(72)Inventor : SUZUKI TAKASHI
SHINOHARA KOICHI
ODAGIRI MASARU
FUJITA TAKASHI

(54) MANUFACTURE OF MAGNETIC RECORDING MEDIUM

(57)Abstract:

PURPOSE: To obtain a magnetic recording medium which has superior running stability, etc., by providing a ferromagnetic metallic thin film on a drawn film of polyester which has a finely uneven surface.

CONSTITUTION: A material for a cross-linkable high polymer is applied on an uniaxially drawn film of polyester, and the coating film is dried to be cured. Thus, the drawn film of polyester with a thin film of the cross-linkable high polymer divided in a finely corrugated or granular shape on the surface obtained by lateral drawing and lateral drawing if necessary. On the surface, a ferromagnetic metallic thin film is formed under vacuum and on the reverse side, a lubricant layer made of a thin resin film obtained by dispersing solid fine grains is formed.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

⑨ 日本国特許庁 (JP)

⑩ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報 (A)

昭57—120228

⑤ Int. Cl.³
G 11 B 5/66

識別記号

庁内整理番号
6835—5D

④ 公開 昭和57年(1982) 7 月27日

発明の数 2
審査請求 未請求

(全 4 頁)

⑬ 磁気記録媒体の製造方法

⑭ 特 願 昭56—6980

⑮ 出 願 昭56(1981) 1 月19日

⑯ 発 明 者 鈴木貞志
門真市大字門真1006番地松下電
器産業株式会社内

⑰ 発 明 者 篠原紘一
門真市大字門真1006番地松下電
器産業株式会社内

⑱ 発 明 者 小田桐優

門真市大字門真1006番地松下電
器産業株式会社内

⑲ 発 明 者 藤田隆志

門真市大字門真1006番地松下電
器産業株式会社内

⑳ 出 願 人 松下電器産業株式会社

門真市大字門真1006番地

㉑ 代 理 人 弁理士 中尾敏男 外 1 名

明 細 書

1、発明の名称

磁気記録媒体の製造方法

2、特許請求の範囲

(1) 微細な波状もしくは粒状に分割された架橋高分子からなる薄膜を表面に有し裏面に固体微粒子を分散させた樹脂薄膜を有するポリエステル延伸フィルムの表面に、強磁性金属薄膜を真空中で形成させることを特徴とする磁気記録媒体の製造方法。

(2) 微細な波状もしくは粒状に分割された架橋高分子からなる薄膜を表面に有し裏面に固体微粒子を分散させた樹脂薄膜を有するポリエステル延伸フィルムの表面に、強磁性金属薄膜を真空中で形成させ、その後さらに裏面に滑剤含有樹脂薄膜を形成させることを特徴とする磁気記録媒体の製造方法。

3、発明の詳細な説明

本発明は、磁気ヘッドタッチ、走行性等の実用特性、および高温高湿中での保存特性の改善され

た金属薄膜型の磁気記録媒体の製造方法に関する。

鉄、コバルト、ニッケルあるいはそれらを主成分とする合金の薄膜を、真空蒸着、スパッタリング、イオンプレーティング、メッキ等の方法で高分子フィルムのような基板上に形成した金属薄膜型の磁気記録媒体は、従来の強磁性粉末を有機バインダに混入させて基板上に塗布形成した塗布型の磁気記録媒体に比べて記録密度が飛躍的に向上するという特徴を有するが、磁性膜厚が塗布型のものの約1/10と薄くなり、基板表面の形状がほとんどそのまま磁性膜表面に反映されるため、磁気記録媒体の表面性は基板のそれにより決まる。磁気テープ、フレキシブル磁気ディスク等の基板として従来からポリエステルフィルムが使用されてきたが、一般のポリエステルフィルムは、その素材中に存在する触媒残渣、粒状添加剤等により表面に微細な突起を形成させることによりフィルム面の滑性を改善している。この種のものは、表面粗さをRmax値で0.1 μm以下にすることは困難であり、これを使用する限り、薄膜型特有の記録密

度の飛躍的な向上は望めない。また、このような突起を含まない平滑面を有するポリエステルフィルムを基板とする場合には、この走行時に磁気ヘッドその他の部分との摩擦が大きく安定走行ができない。

また、真空蒸着、イオンブレーティング、スパッタリング等の減圧下での製膜法は、メッキのような湿式法に比べて長尺物で磁気特性の均一なものが得られ易く、廃液処理による公害問題のないことから湿式法に比べて量産性に優れているが、磁性薄膜形成時に基板フィルムに減圧下で熱が加わるためポリエステルフィルム基板においては基板から、水分、ポリエステルオリゴマー等を主体とするガスが発生し、これが磁気特性その他に悪い影響を与える。そのうち水分については予備乾燥にて除去できるが、ポリエステルオリゴマーは除去困難である。

本発明者らは、これらの問題を解決すべく種々検討した結果、特殊な表面改質のなされたポリエステルフィルムを基板として用いることでこれら

が解決できる見通しを得た。

すでに、平滑面を有するポリエステルフィルムの延伸製膜の途中でフィルムの片面にワックス等の滑剤を含む薄い樹脂膜を塗布し加熱により架橋させ薄膜としたのち延伸を行い、その薄膜を微細な波状もしくは粒状に分割させることにより平滑ポリエステルフィルムの片面に微細な凹凸を形成させたものが、塗布型磁気テープ用基板として推奨されている。(特開昭52-84264号公報、特開昭53-128683号公報、特開昭54-94574号公報)。この場合には、微細な凹凸を形成した面は磁気記録媒体の裏面として用い平滑面に磁性層を塗布形成するが、本発明においては、上記方法により微細な凹凸を表面に形成させ、しかもその材質としてワックス等の滑剤を含まない架橋高分子からなるものを基板の表面、すなわち、磁性層形成面とし、裏面に固体微粒子を分散させた樹脂薄膜を形成させたものを基板として採用することにより前述の問題を解決した。

ここで、まず、本発明に使用する基板フィルム

について説明する。上記の通り、従来、架橋高分子に天然ロウ、ワックス等の非架橋性の滑剤を多量に添加したものが凹凸形成材料として使用されていたが、本発明の目的に対しては、これらの滑剤は減圧中で蒸気圧が高いこと、磁性薄膜と基板との付着強度を低下させること等から不適当であり、凹凸形成材料としては、架橋高分子からなり、必要に応じてポリエステルフィルムの付着強度改善のための、あるいはポリエステルフィルム上への塗膜形成時に必要な添加剤としての昇面活性剤、増粘剤等を必要最少量含有させたものを採用する。このうち、架橋高分子用素材としては、アルコール、エポキシ、ポリエステル、ポリエーテル、アミン、あるいはメラミン等で変性した変性シリコン樹脂、エポキシ樹脂、ウレタン樹脂、不飽和または飽和ポリエステル樹脂、纖維素系樹脂、あるいはこれらの共重合体、混合物等が適している。これらの素材を溶剤または分散剤、添加剤、重合触媒、硬化剤等とともに、触媒残渣等の固形微粒子をできる限り含まないポリエステル一軸延伸(縦

延伸)フィルム上に塗布したのち塗膜を乾燥硬化し続いて横延伸し、必要あれば、再度縦延伸することにより本発明に使用し得る表面を有するポリエステル延伸フィルムが得られる。上記の塗膜厚さを変えること等により、得られるフィルム表面の表面粗さを変化させ得るが、本発明に適した磁性薄膜形成面の基板表面粗さとしては、 R_{max} 値で $0.003 \sim 0.1 \mu m$ が適当である。

基板フィルムの裏面(磁性薄膜形成面と反対側の面)には、強磁性金属薄膜を真空中で形成させるのに先立ち、真空装置内での走行性とポリエステルオリゴマー蒸発性を改善し、かつ磁気記録媒体としての走行性を良好ならしめるために、固体微粒子を分散させた樹脂薄膜を形成させておく。この固体微粒子でもって裏面に微細な突起を形成させ裏面の走行性を良好ならしめる。したがって微粒子としては、それ自体が滑性であるもの、例えば、テフロン微粉末、弗化カーボン、グラファイト、二硫化モリブデン等が最も望ましいが、それ以外の微粒子……通常、無機、有機顔料として

用いられているような微粉末……例えば、アルミナ、シリカ、酸化チタン、炭酸カルシウム、タルク、カーボンブラック、フタロシアニン等であって粒径が $0.5\ \mu\text{m}$ 以下のものが適当である。

固体微粒子を分散させる樹脂としては、本発明の基板フィルム表面に使用する架橋高分子、例えばアルコール、エポキシ、ポリエステル、ポリエーテル、アミンあるいはメラミン等で変性したシリコン樹脂、エポキシ樹脂、ウレタン樹脂、不飽和または飽和ポリエステル樹脂、繊維素系樹脂あるいはこれらの共重合体、混合物等、溶融温度 150°C 以上の熱可塑性樹脂、例えばポリエステル、ポリアミド、ポリエーテル、繊維素系樹脂等が適当である。これらの素材に溶剤または分散剤、さらに、必要に応じて添加剤、重合触媒、硬化剤等を加えて得られる塗工液をポリエステルフィルムの延伸製膜途中、あるいは延伸成膜後にフィルム裏面に塗布し、乾燥硬化させる。延伸製膜途中で一軸延伸（縦延伸）フィルム上に塗布する場合には、前述の表面の場合と同様に薄膜自体を微細

な波状もしくは粒状に分割することでもでき、この場合、裏面の凹凸は、薄膜の分割によるものの上に固体微粒子の突出によるものが加わった状態で形成される。

基板フィルム裏面の粗さは、表面のそれより大きく R_{max} 値で $0.01 \sim 1.0\ \mu\text{m}$ とするのが望ましい。裏面の微細形状として、固体微粒子が面上に高頻度で突出していることが理想であるが、固体微粒子が核となって樹脂薄層面が微細に荒れた状態となっても良い。

上記のようにして得られる基板フィルムの表面および裏面は、ポリエステルフィルム面の少なくとも1/2が架橋高分子薄膜および固体微粒子含有樹脂薄膜で被覆されているので、従来のポリエステルフィルムに比べて減圧加熱下でポリエステルオリゴマーの蒸発が抑制され、ガス放出量が減少するため磁性膜の磁気特性が改善される。

上記基板フィルム上に、鉄、コバルト、ニッケルあるいはその合金の強磁性薄膜を真空蒸着、イオンプレティング、スパッタリング等により直接、

あるいはアルミニウム、チタン、クロム等の下地薄膜を介して形成させる。また、これらの非磁性薄膜を磁性薄膜の中間にセパレータとして入れることもできる。この場合、強磁性薄膜および下地薄膜に酸素を含有させる（金属を部分的に酸化させる）ことにより基板フィルムとの付着強度を一段と向上させ、ビデオのステル再生寿命を延ばすことも可能である。本発明の特許請求の範囲において、強磁性金属薄膜と記したものは、これら磁性薄膜、下地、セパレータを含んだものを意味している。上記基板フィルム上に強磁性金属薄膜を形成させたものは、両表面が適度の表面粗さを有しているため、通常の条件下では、ヘッドタッチ、走行性等の初期実用特性を充分満たすものである。

本発明者らはすでに、基板フィルムの裏面にも表面と同様の微細な波状もしくは粒状に分割された架橋高分子からなる薄膜を形成させたものの表面に強磁性薄膜を形成させて得られる磁気記録媒体が初期実用特性は良好であるが、高湿中に長時

間放置したのち、高湿度中で走行させるとヘッドとの間で鳴きを生じたり、極端な場合にはリール巻き状態で磁性面と裏面との間でブロッキングを生じたりすることを見出したが、裏面に固体微粒子を分散させた樹脂薄膜を形成させた基板フィルムから得られる本発明の磁気記録媒体においては、このような鳴き、およびブロッキング現象が大巾に改善されていることが明らかになった。ただし、非常に過酷な環境においては、上記の現象が生じる危険があるため、強磁性薄膜形成後、裏面に滑剤含有樹脂薄膜を形成させることで、それをさらに改善することもできる。この場合の滑剤含有樹脂薄膜に使用する滑剤としては、例えば、炭化水素系ワックス、脂肪酸エステル、脂肪酸アミド、シリコン類、弗化炭化水素類、グラファイト、二硫化モリブデン、弗化カーボン等が適している。これらの滑剤を塩ビ系、ウレタン系、エポキシ系、エステル系、繊維素系等の樹脂溶液に添加して磁性薄膜を有する基板フィルムの裏面に塗布、乾燥、硬化させる。塗膜の厚さは $0.01 \sim 0.5\ \mu\text{m}$ 、塗

膜中の溶剤含有量は体積比で0.1～50%の範囲が適当である。

以下本発明の具体的実施例について説明する。

実施例

重合触媒残渣に起因する微粒子をほとんど含まないポリエチレンテレフタレートからなる一軸延伸フィルム上に、エポキシ変性シリコンエマルジョンとその硬化剤、および少量のポリビニールアルコールを含む水性エマルジョン液を固形分として表面に100mg/m²、また上記エマルジョンにあらかじめグラファイト微粉末を樹脂成分100重量部に対し50重量部添加したものを裏面に固形分として400mg/m²となるように塗布したのを乾燥し、続いて3倍に横延伸後、130～200℃で熱処理して表面に波状の架橋した変性シリコン皮膜を有し裏面にグラファイト微粒子が分散された波状の架橋変性シリコン皮膜を有する厚さ1.2μmのポリエステル延伸フィルムを得た。その表面粗さはR_{max}で表面0.02μm、裏面0.1μmであった。次に、この長尺フィルムに従

来の一般磁気テープ用ポリエステルフィルム（厚さ12μm、表面粗さR_{max}0.3μm、表裏面に塗膜はない。）を連続させたものを真空蒸着機にセットし、金属ロール表面に沿わせて移動させ、そのロール上でフィルム表面に微量の酸素の存在下にコバルトを斜め蒸着し厚さ0.1μmのコバルト磁性層を形成させた。このときの真空度は、上記試作フィルムの蒸着時に 3×10^{-5} Torrで、従来のフィルムの蒸着時に 5×10^{-5} Torrに下ったことから破状薄膜形成によりアウトガスの抑制効果があることが認められた。上記試作フィルムのコバルト蒸着品を試料Aとする。

上記例において一軸延伸フィルム上への塗布材料として表面裏面ともにエポキシ変性シリコンエマルジョンとその硬化剤、および少量のポリビニールアルコールを含む水性エマルジョン液を固形分として表面100mg/m²、裏面300mg/m²となるように塗布し以後上記と同様の処理を行って得られた蒸着フィルムを試料Bとする。また、試料Bを作る際の蒸着前のフィルム（表面粗さは、

表面0.02μm、裏面0.07μm）の裏面に酸化チタンを分散させたエポキシ樹脂（エポキシ樹脂100重量部に対し酸化チタン100重量部添加したもの）の薄層（厚さ0.5μm）を形成させたのち上記と同じ蒸着を行って得られたフィルムを試料Cとする。さらに試料Cの裏面にステアリン酸モノグリセリド0.2重量部を塩化酢ビ共重合体0.5重量部とともに酢酸エチルトルエン混合溶媒100重量部に溶解させた溶液を塗布乾燥して得られたものを試料Dとする。

A～Dの各試料を所定幅に切断し、カセットに組込んで市販の家庭用ビデオレコーダーにて画質を調べた。初期においては、25℃、75%相対湿度下でA～Dすべて安定した画像が得られた。続いて、各試料を40℃、90%湿度中に1週間放置後、再び初期と同様に画質テストを行った結果、試料A、C、およびDは画像が安定していたが、試料Bでは走行不良による画像の乱れを生じ、回転ヘッドのシリンダー部分で鳴きが発生した。これらの高湿中放置試料A、CおよびDを30℃、

80%の雰囲気中で上記と同様の再生テストを行った結果、試料A、Dでは異常がみられなかったが、試料Cではわずかな鳴きが時々発生した。

以上から明らかなように本発明の方法によれば、実用特性、耐湿性に優れた磁気記録媒体が工業的に容易に得られるため、本発明は工業的価値の非常に高いものである。

代理人氏名 弁理士 中 尾 敏 男 ほかに1名